

## 15. イソブテンのアンモキシデーション反応に およぼす触媒細孔構造の影響

### The Effect of Micropore Structure of Catalyst Upon the Ammoxidation of Isobutene

音 馬 徹\*・内 島 克 夫\*\*・小 田 吉 男\*  
Hiroshi Otouma, Katsuo Uchijima and Yoshio Oda

Methacrylonitrile is a useful monomer or a precursor of monomers. It is produced by a vapor-phase catalytic process, where isobutene is ammoxidized to methacrylonitrile in the presence of a specific catalyst.

The complex oxide ( $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ ),  $\text{ThMo}_{12}\text{O}_{51}$ , catalyst supported on  $\alpha$ -alumina was best amongst the catalysts developed for this reaction, the performance of the catalyst depended upon the characteristic pore structure of the  $\alpha$ -alumina carrier.

The study deals with the effect of the pore structure of the carriers upon the activity and selectivity of the catalyst in the ammoxidation of isobutene. The physical structure of the spherical  $\alpha$ -alumina carriers tested (44~150  $\mu\text{m}$  in diameter) was shown in Table 1 and Fig. 9. The high specific surface area generally enhanced the catalytic activity, i.e. conversion of isobutene (Fig. 2). Surface area of the carrier ranging 2~8  $\text{m}^2/\text{g}$  was advantageous for yielding methacrylonitrile, whereas that of 20  $\text{m}^2/\text{g}$  or higher adversely affected (Fig. 3). The pore radius of the catalyst did not closely relate to the selectivity of methacrylonitrile (Fig. 4). Very important was the fact that the presence of small pores, irrespective of specific surface area and mean pore diameter, markedly decreased the formation of methacrylonitrile with an increase of CO and  $\text{CO}_2$ , and unidentified high boilers (Fig. 6). The calculated surface area of internal wall of pores up to 200 Å in radius as well as the pore size distribution correlated with the product selectivities (Figs. 8 and 9).

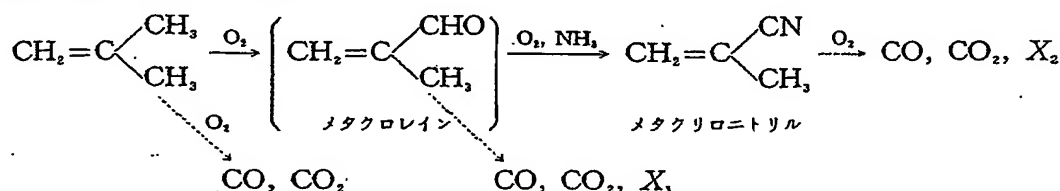
From the standpoint of the performance of the supported catalyst, it is concluded that the carrier suitable for the present reaction should have the high surface area, but uniform pores with as much as 200 Å in radius.

\* 研究開発部

\*\* ファイン・樹脂部

## 1 結 言

メタクリロニトリルは高分子合成用モノマーあるいはモノマー原料として有用である。その製法として気相法と液相法が知られているが、イソブテンを出発原料とする気相接触反応法は、工業的な連続大量製造方式として優れている。その反応は以下に示すとおりで、メタクリロニトリルは、イソブテン、酸素、アンモニアを原料として水蒸気存在下、400~500°C の反応温度でメタクロレインを中間生成物として、合成される。



(矢印は副反応物の生成経路を示す。X は未同定高沸点物質または重合物)

本反応は基本的に酸化反応であって、熱除去が不十分であると、容易に副反応である CO, CO<sub>2</sub> 等への酸化反応を伴う。

著者らは本反応に有効な触媒の開発を行い、その一つとして (Bi<sub>0.7</sub>Sb<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>ThMo<sub>0.2</sub>O<sub>5.15</sub> の組成を有する複合酸化物触媒を見出した。また本触媒組成物を流動層用触媒として使用するため、球状で耐摩耗強度が大きく、かつ触媒成分の保持に適した細孔構造を有する担体の探索を進め、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が本目的に適う担体となることを明らかにした。しかしながら触媒の性能、すなわちイソブテンの反応性やメタクリロニトリルの選択性は担持触媒の細孔構造、換言すれば担体の細孔構造に大きく依存することが分かった。そこで細孔構造を異にする多数種の試作 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体を用いて担持触媒を調製し、イソブテンのアンモキシデーションを詳しく検討した。

本稿では α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体の細孔構造のうち特に比表面積、細孔径、細孔径分布に着目し、これらと触媒性能との関係について調べた結果を議論する<sup>(1),(2)</sup>。

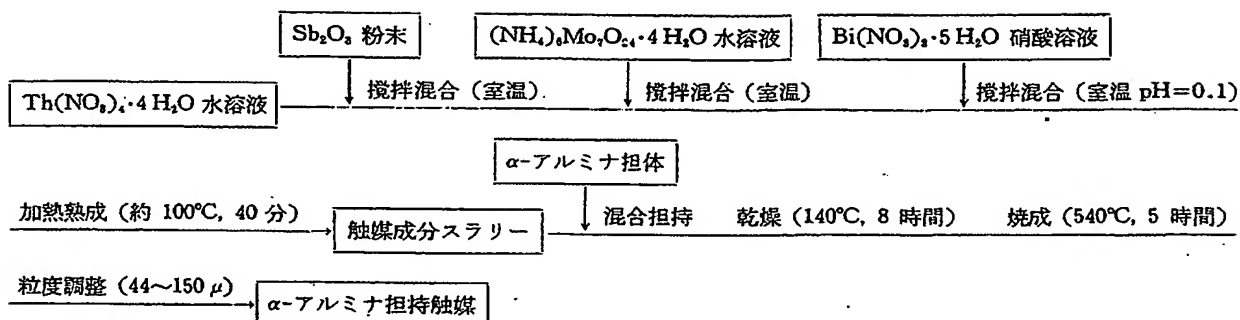
## 2 実験方法

## 2.1 触媒調製法

触媒の調製はつぎに示す工程によって行った<sup>\*1</sup>。

各原料は焼成後の触媒成分組成が (Bi<sub>0.7</sub>Sb<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>ThMo<sub>0.2</sub>O<sub>5.15</sub> になるように加えた。触媒成分の担持率は 9~13 wt% である。α-アルミナ担体の比表面積および細孔容積はそれぞれ BET 法および水銀圧入法で測定した。なお本研究の目的が、担持触媒細孔構造の酸化反応への影響であることから

\*1 触媒成分中の Th は放射性元素であるので触媒調製、使用や保存等の取扱いには充分注意を払った。



ら、この構造を決める α-アルミナ担体の物理的性状については次章で述べることにする。

## 2.2 反応方法および分析方法

反応は石英製U字管を用いた固定床流通法で行った。反応装置の概略を Fig. 1 に示す。触媒層の温度分布をできるだけ均一にするため、適宜触媒層を熔融アルミナ粒 (ALCOA T-61) で希釈した。

生成物の分析はすべてガスクロマトグラフによった。生成ガスの一部を試料管 (⑤) に採取し、同時にキャリアガス中にパルスとして送り込み、2 台のガスクロマトグラフ (⑥, ⑦) 中に組込まれた 3 種のカラムを通過させて分析した。ガスクロマトグラフ (I) では主にアルデヒドとニトリル類および CO<sub>2</sub> の、同 (II) では O<sub>2</sub>, Ar, CO および N<sub>2</sub> の分離定量を行った。

反応率、選択率などの計算は Ar を内部標準物質として行った。

反応速度定数は、反応がほぼイソブテン分圧の 1 次で進行することが分かったので次式から求めた。

$$k = -\ln(1-x)/t$$

ここで、 $k$ : 反応速度定数 (sec<sup>-1</sup>)

$t$ : 接触時間 (sec)

$x$ : イソブテン反応率

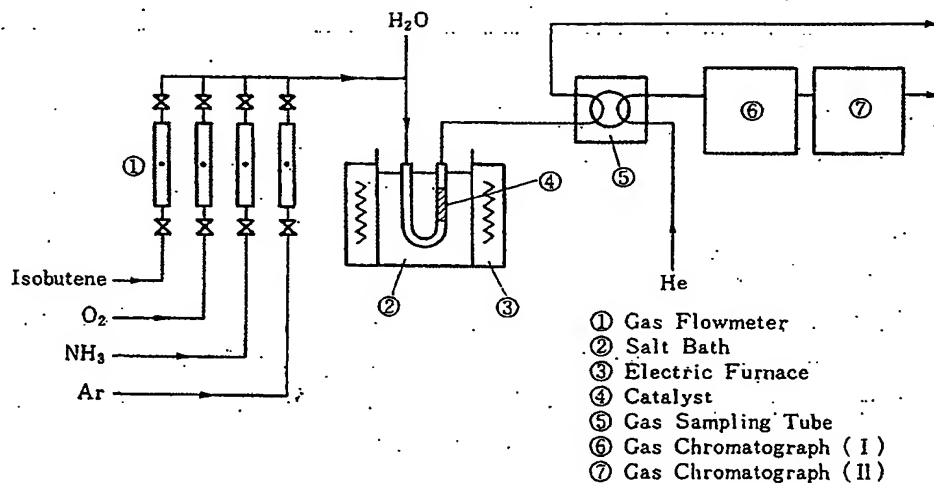


Fig. 1 Apparatus for ammoxidation of isobutene.

## 3 実験結果

3.1  $\alpha$ -アルミナ担体の物理的性状

実験に用いた  $\alpha$ -アルミナ担体の物理的構造を表わす比表面積、細孔容積および細孔半径の測定結果を Table 1 に示す。なお細孔半径は、細孔半径に対する細孔容積の分布が最大値を示すときの値をとった (Fig. 9 を参照)。

$\alpha$ -アルミナ担体の大部分は、本研究のために触媒化成社で試作された  $\gamma$ -アルミナを、当研究開発部で 1000~1300°C の温度下で 2~4 時間焼成し、 $\alpha$  化して得たものである。Table 1 の中の A-1, A-2, A-3 および C-1, C-2, C-3 は、それぞれ原料とした  $\gamma$ -アルミナが同一で焼成温度を変えて物理構造を調節したものである。なお粒径はいずれも 44~150  $\mu\text{m}$  である。

Table 1 Physical Structure of  $\alpha$ -Alumina Catalyst Carriers.

Sample Symbol Designation	Specific Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{ml}/\text{g}$ )	Pore Radius ( $\text{\AA}$ )	Sample Symbol Designation	Specific Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{ml}/\text{g}$ )	Pore Radius ( $\text{\AA}$ )
A-1	4.1	0.15	450	G	18.0	0.58	2500
A-2	2.8	0.15	1000	H	14.8	0.50	1300
A-3	1.7	0.14	2000	I	11.5	0.30	550
B	1.9	0.18	850	J	9.1	0.61	2500
C-1	48.0	0.20	250	K	4.5	0.30	1200
C-2	7.0	0.25	700	L	5.8	0.60	3000
C-3	2.5	0.19	1500	M	4.2	0.26	1100
D	1.3	0.23	3500	N	5.3	0.25	900
E	6.2	0.29	700	O	7.0	0.17	500
F	13.0	0.56	2500	P	1.4	0.22	3150

## 3.2 比表面積と触媒活性および選択性の関係

Table 1 に示した各  $\alpha$ -アルミナに担持した触媒を用いて反応を行い、得られた結果と担体の比表面積との関係を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。Fig. 2 は、イソブテン消滅反応の一次反応速度定数を、単位触媒量 (容量) 当りで表わした  $k_o(\text{sec}^{-1})$  および担体表面積当りで表わした  $k_s(\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$  と、比表面積との関係を示したものである\*2。

$k_o$  は、比表面積が 13~18  $\text{m}^2/\text{g}$  で異常に低い値を示す数点を除いて、概して比表面積の上昇に応じて増大している。一方  $k_s$  は比表面積の上昇とともに急激に低下し、比表面積が 15  $\text{m}^2/\text{g}$  以上の担体を用いた場合はほとんど変わらない。Fig. 3 には主な反応生成物選択率と担体比表面積との関係を示す。メタクリロニトリル選択率の値はほとんどの場合、反応率 60~95% の範囲におい

\*2  $k_s$  は  $d$  を嵩密度、 $s$  を比表面積とすると  $k_s = k_o(\text{sec}^{-1}) \div d(\text{g}/\text{cm}^3) \div s(\text{cm}^2/\text{g})$  とあらわせるので、 $k_s$  の単位は  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  となる。

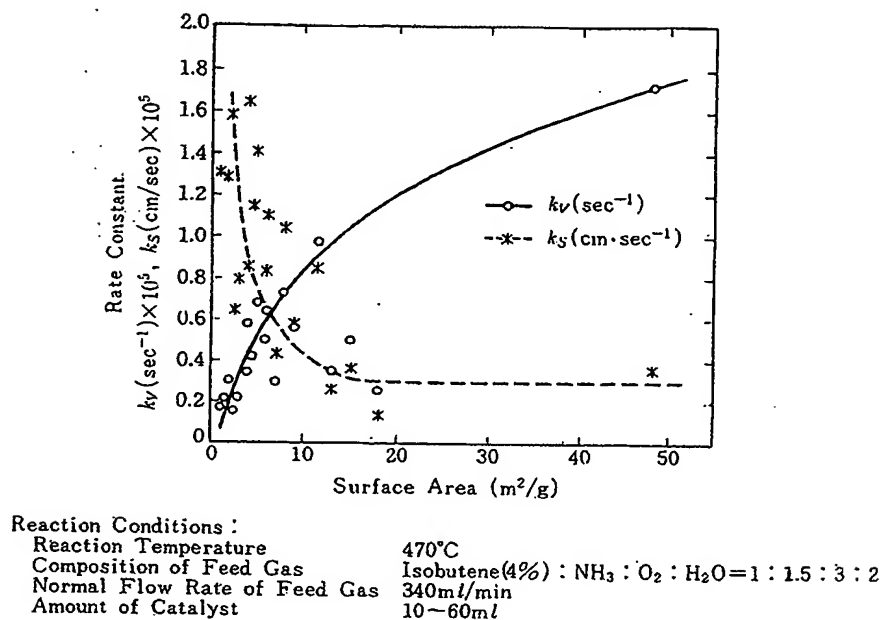


Fig. 2 Effect of surface area of  $\alpha$ -alumina carrier on rate constant for isobutene ammoxidation.

て各触媒が示した最高値をプロットしたものである。担体の比表面積が 2~8 m<sup>2</sup>/g にある場合はメタクリロニトリルの選択率は約 70% を示し、比表面積がこれを上回る場合には急激に選択率の低下があらわれる。しかし比表面積が 15 m<sup>2</sup>/g である担体を用いた場合に選択率が約 70% を示す例外も存在する。

### 3.3 細孔半径と触媒活性および選択性の関係

各種の担体を用いた触媒での反応結果を細孔半径の観点から整理を行った。Fig. 4 には反応率と選択率の関係を示す。まず C-1 担体（細孔半径 250 Å）を用いた場合には極端に低い選択率を示すことが分かる。他の場合には、反応率が 70% 以下ではほとんど等しい選択率を示すが、反応率が 70% を超えると、メタクリロニトリル選択率がほとんど変わらぬものと比較的急激に低下するものなどのいろいろな様相を呈する。この選択率低下の傾向と細孔半径の大きさの間には明瞭な相関関係が見出されない。また、反応率が 80% 以上で、特に高いメタクリロニトリル選択率を示す 4 種の触媒の担体の細孔半径は、500, 700, 1300, そして 3000 Å と広い範囲にまたがっていることから、両者の相関度が低いことがいえる。

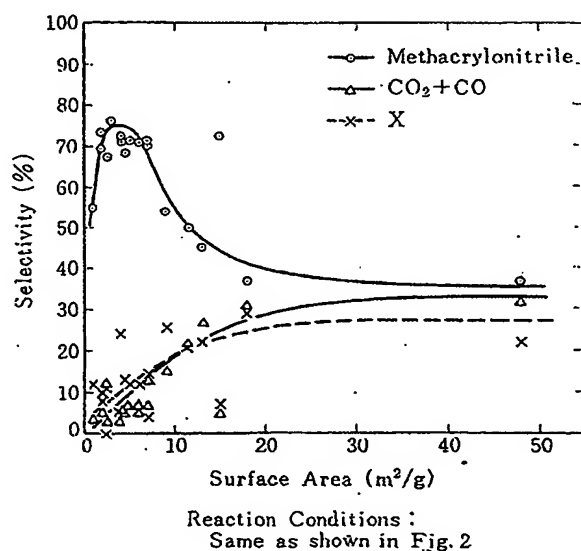
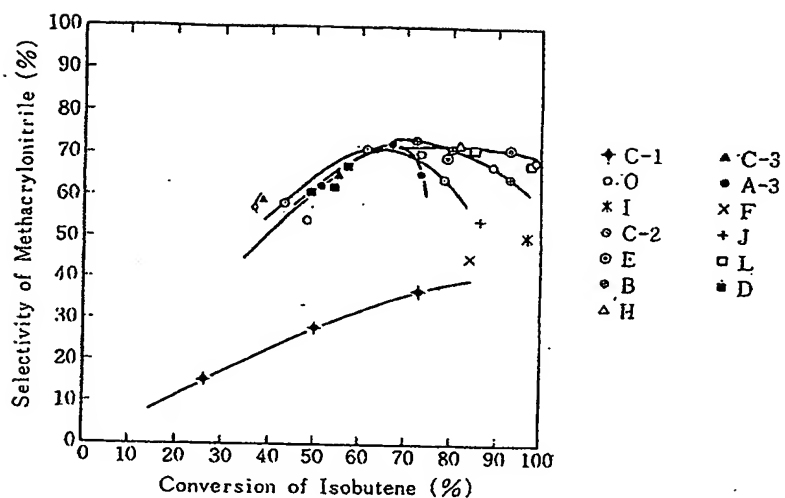
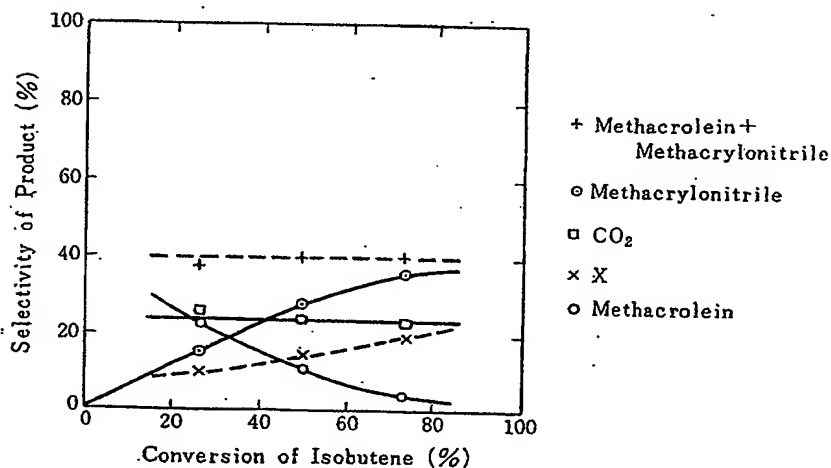


Fig. 3 Effect of surface area of  $\alpha$ -alumina carrier on reaction product selectivity for isobutene ammoxidation.



Reaction Conditions: Same as shown in Fig. 2

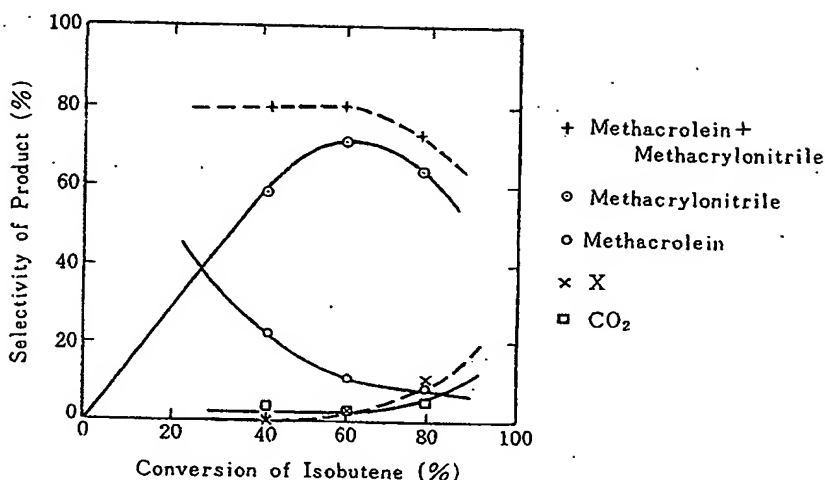
**Fig. 4 Selectivity of methacrylonitrile vs. conversion of isobutene.**



Reaction Conditions: Same as shown in Fig. 2

**Fig. 5 Product selectivity vs. conversion of isobutene for catalyst carrier, C-1.**

出発原料である  $\gamma$ -アルミナが同一で、焼成温度を変えたことで細孔構造が異なる C-1 担体と C-2 担体を用いた触媒での反応結果について、やや詳しく調べてみた。イソブテンの反応率と反応生成物との関係を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。担体が C-1 の場合（細孔半径 250 Å），メタクロレイン選択率とメタクリロニトリル選択率の和は約 40% で、反応率によらず一定であり、残りは副生物である。図中 X とは未同定副生物の総称である。X の量が多い時には反応管出口付近の配管系内に黒褐色粘質物の付着が多量にみられた。X はメタクリロニトリルの逐次反応生成物と考えられることから含窒素重合物と推定している。反応率をゼロに外挿したときの CO<sub>2</sub> および X の選択率は、それぞれ 24%、8% を示している。一方、担体が C-2 の場合（細孔半径 700 Å），反



Reaction Conditions: Same as shown in Fig. 2

Fig. 6 Product selectivity vs. conversion of isobutene for catalyst carrier, C-2.

応率の上昇に伴ってメタクリロニトリル選択率が高くなるが、反応率が 60% を超えると低下する。同時に  $\text{CO}_2$ ,  $X$  が増加する。

担体が C-1 の場合は、細孔内で  $\text{CO}_2$  や  $X$  が副生する反応が、メタクロレインやメタクリロニトリル生成とほとんど同時に進行しているといえる。一方担体が C-2 の場合は、メタクロレインやメタクリロニトリルの生成反応が主体であって、接触時間を長くして反応率を高めると、高濃度となったメタクロレインやメタクリロニトリルの逐次的反応により、 $\text{CO}_2$  や  $X$  が副生すると推定できる。このことは、「細孔半径」で示される細孔よりもさらに微細な細孔が、副生物の生成に寄与していること、たとえば 200~300 Å 以下の細孔が特にメタクリロニトリルの選択率を支配する可能性を示唆している。

なお、反応速度定数の温度変化に対する担体細孔半径の影響についても調べた。細孔半径が 250 Å (C-1), 700 Å (C-2), 1500 Å (C-3), 3500 Å (D) の  $\alpha$ -アルミナに担持した触媒を用いて反応を行った。反応速度定数として  $k_s(\text{cm/sec})$  をとり、結果を Fig. 7 に示す。これから C-1 の場合を除いて見掛けの活性化エネルギーは約 21 kcal であることが分かる。

### 3.4 細孔径分布の影響

前節の考察から、触媒性能を支配する触媒担体の構造因子として、200~300 Å 以下の微細孔が

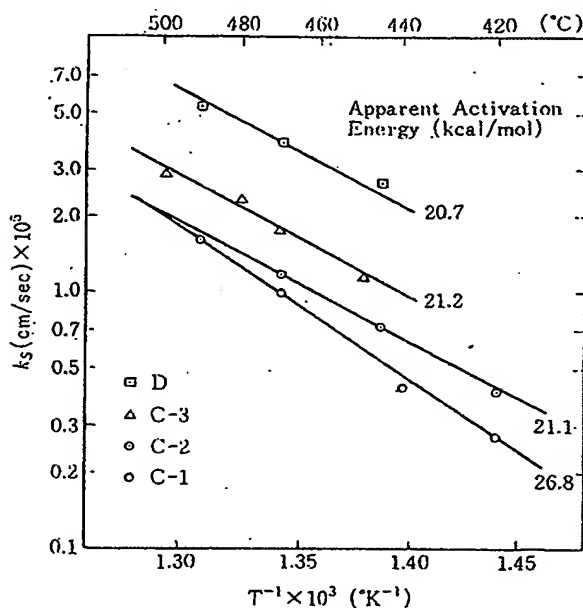


Fig. 7 Apparent activation energy for isobutene ammoxidation over catalysts with various pore radius.

あることが示唆された。そこで微細孔の影響の有無を明瞭にするために、担体の全表面積のうち、 $200 \text{ \AA}$  以下の細孔が占める表面積の割合を算出し、これと生成物の選択性との関係を調べた。

半径  $200 \text{ \AA}$  以下の細孔の表面積はつぎのようにして求めた。水銀圧入法で細孔径分布を測定し、細孔半径が  $200 \sim 10000 \text{ \AA}$  の範囲を 26 の区間に分割する。 $i$  番目の区間の細孔半径  $r_i$  の細孔が占める細孔容積を  $v_i$  とする。細孔の形状を円筒とみなすと、半径  $r_i$  の細孔の有する表面積は  $(2v_i/r_i)$  となる。 $200 \text{ \AA}$  以下の細孔の微細孔の有する表面積 ( $SA_{\sim 200\text{\AA}}$ ) は、別に窒素吸着法 (BET 法) で測定した表面積 ( $SA_{\text{BET}}$ ) との差をとって、 $SA_{\sim 200\text{\AA}} = SA_{\text{BET}} - \sum_i (2v_i/r_i)$  として求めた。試験結果のうちイソブテンの反応率が  $85 \sim 100\%$  である 6 例につき、生成物選択率と  $SA_{\sim 200\text{\AA}}$  との関係を調べた結果を Fig. 8 に示す。両者の相互関係が明瞭に示されている。これから、反応率が  $85\%$  以上でも、 $60\%$  以上のメタクリロニトリル選択率を得るためには、 $200 \text{ \AA}$  以下の細孔が占める表面積は  $15\%$  以下でなければならないことが明らかである。また微細孔の割合の増加は、主として燃焼反応生成物である  $\text{CO}$  や  $\text{CO}_2$  の増加をもたらすといえる。Fig. 8 に示した 6 試料のうち 4 試料の担体 C-1, I, L および E の細孔径分布を Fig. 9 に示す。これからも触媒性能に直接に関連する細孔は、半径が  $1000 \text{ \AA}$  以上の比較的大きい細孔でなく、半径が  $500 \text{ \AA}$  以下の微細な細孔であることがわかる。

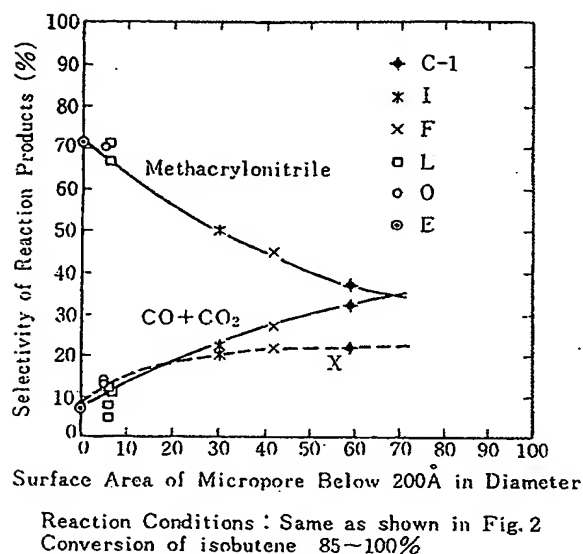


Fig. 8 Effect of micropore of catalyst carrier on selectivity of reaction product.

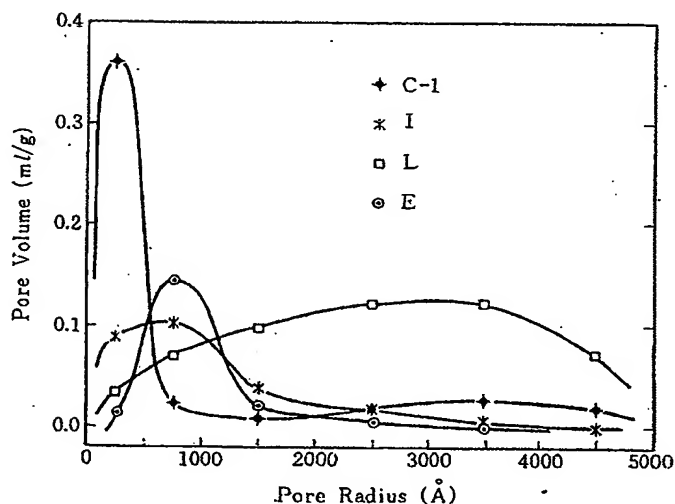


Fig. 9 Pore size distribution of typical carriers represented in Fig. 8.

### 3.5 イソブテン濃度、アンモニア濃度と生成物選択性の関係への細孔半径の影響

目的生成物の選択率や収率を高める方法として反応条件や操作を最適にすることも有効である。本反応では、イソブテン濃度を高めて時間あたりのメタクリロニトリルの生成量を増すことや、アンモニア濃度をできるだけ下げて副反応生成物を抑止することが考えられる。これらの最適操作条件もまた触媒担体の細孔構造、特に細孔径が関与していると考えられる。そこで反応率が  $85\%$  以上でメタクリロニトリルの選択率が  $65\%$  以上を示した触媒について、イソブテンおよびアンモニ



アの濃度を変えた場合、細孔径が選択率にどのような影響を与えるかを調べた。Fig. 10 に示した結果から明らかなように、イソブテン濃度を高めた場合、細孔半径が小さい（細孔半径 700 Å）方が選択率の低下に敏感であり、担体 C-2 の場合、イソブテン濃度を 5% から 6% に高めるとメタクリロニトリル選択率は約 10% 低下し、代りに X の割合が増えている。担体 L（細孔半径 3000 Å）の場合は、イソブテン濃度 6% においてもメタクリロニトリル選択率は低下しない。したがって原料ガス中のイソブテン濃度を高めてメタクリロニトリルの生成量を増すためにも、細孔半径の分布が微細孔側に偏らない方が好ましいといえる。

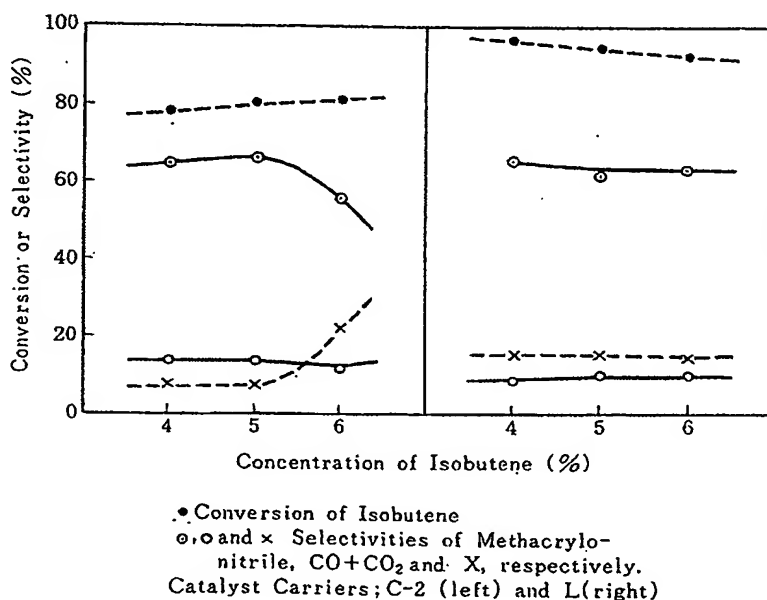


Fig. 10 Effect of concentration of isobutene upon selectivities of products.

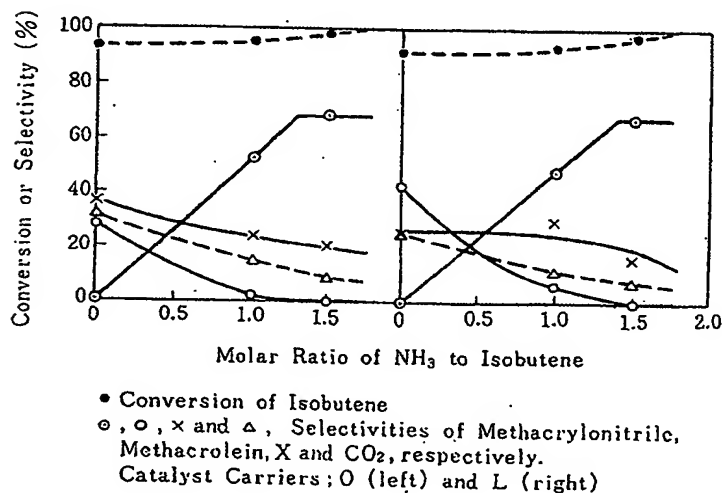


Fig. 11 Effect of molar ratio of NH<sub>3</sub> to isobutene upon the product selectivity.

アンモニア濃度の影響を、細孔半径が 500 Å (O) と 3000 Å (L) の 2 種類の  $\alpha$ -アルミナに担持した触媒について調べた。両者とも、200 Å 以下の微細孔が有する表面積が占める割合が 10% 以下と低い割合の担体である。Fig. 11 に示す結果から、細孔半径が 500 ~ 3000 Å の範囲では、アンモニア濃度によるメタクリロニトリル選択率の変化は細孔径によって影響されないことがわかる。Fig. 12 には、A-1, A-2 および A-3 担体を用いて得た触媒の場合について、アンモニア濃度の影響の試験結果を示す。両図から、メタクリロニトリル生成速度は、 $(\text{NH}_3/i\text{-C}_4\text{H}_8)$  モル比が 0 からおよそ 1.2 ではアンモニア分圧の 1 次に、 $(\text{NH}_3/i\text{-C}_4\text{H}_8)$  モル比がおよそ 1.2 以上ではほぼ 0 次に比例することがわかる。これはアンモニアは比較的吸着性が高く、アンモニア濃度が高まると触媒表面上を広く被覆するためと考えられる。

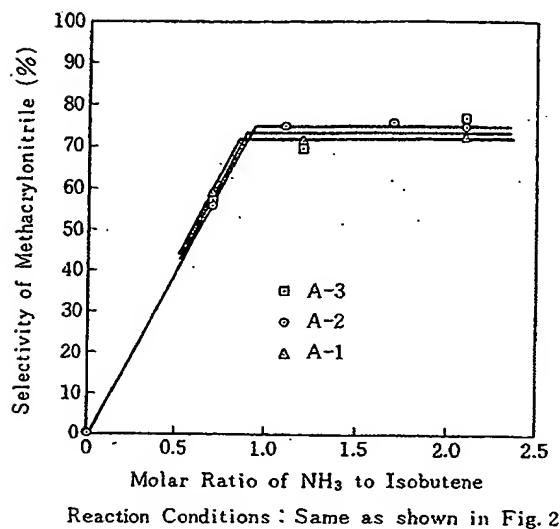


Fig. 12 Effect of molar ratio of  $\text{NH}_3$  to isobutene upon selectivity of methacrylonitrile.

#### 4 考 察

メタクリロニトリル合成用の  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{ThMo}_{12}\text{O}_{51.5}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  担持触媒の性能が、使用する担体アルミナ粒子の物理的構造によって著しく影響を受けることが明らかになった。以下、得られた実験結果についてさらに詳しく考察してみる。

まず、担体表面積と触媒性能の関係を整理してみる。担体アルミナの比表面積の増加に伴って  $k_v$  (触媒単位容量当りの速度定数:  $\text{sec}^{-1}$ ) が増加する一方、 $k_s$  (担体単位表面積当り速度定数:  $\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$ ) は減少することから、触媒表面の状態としてつぎの二つの場合が考えられる。すなわち、

- (1) 担体の表面がすべては触媒成分に覆われておらず、触媒表面の一部は不活性な担体表面が露出している。この傾向が担体比表面積が大なるほど顕著になる。
- (2) 触媒表面の大部分は均一に活性を有しているが、細孔拡散の影響のため表面が有効に利用されない。

本触媒では成分を担持させる場合に、触媒成分スラリー中に担体粒子を浸漬し、含浸付着させる方法をとっている。このために比表面積が大で微細孔構造がより発達している担体の場合には、担体粒子中に一様、均一に分散せず、触媒成分で覆われない担体表面が残存することや、溶解性成分のみが乾燥、焼成後に固体として被覆していることが考えられる。また細孔半径が小さい担体を用いた場合ほど  $k_s$  が小さいという実験結果 (Fig. 7) も (1) の推測を支持している。(2) の触媒表面の有効利用度 (有効係数) については、後に述べるようにほぼ 1 とみなすことができるので、特に問題とならないといえる。

つぎにメタクリロニトリル選択率と担体の表面積との関係を見ると、Fig. 3 から選択率を高くするためには担体の比表面積を  $2 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$  とすべきであることがわかる。既に述べたように選択率は細孔径の大小によっても変わるので、表面積のみで規定することはできないが、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の担体の場合には、反応率を高めるためには接触時間を充分大にする必要があるが、Fig. 3 に示したように選択率はあまり高くない。一方表面積が  $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$  と高い場合には、単位触媒量当りの反応量が増すために反応熱の除去が充分でなく、局部的に触媒表面温度が上昇して副反応が促進され、その結果選択率低下が惹き起こされたことが考えられる。

$k_v$  と担体比表面積の間にほぼ正比例の関係が成立する範囲 ( $2 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) においても、メタクリロニトリル生成率の最大値は同一の値を示さず、メタクリロニトリルの生成と消滅の各反応の速度定数の比は同一でなく、見掛け上異っている。特に低表面積の触媒を単純に接触時間のみを増しても、Fig. 13 に示すように高表面積の触媒が示す生成率と同じ生成率を得ることはできない。これは比較的径の大きい細孔で生成し、触媒粒子外部の気相部分に拡散したメタクロレインがメタクリロニトリルに変化するためには、再び細孔内に侵入しなければならず、高表面積触媒の場合のように細孔内で逐次的に効率よくメタクリロニトリルに転化しないためと考えられる。

物理構造のうち、表面積の面からいえば、 $2 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲でも比表面積が高い担体を用いることが必要である。

つぎに細孔構造と触媒活性および選択性の関係であるが、細孔構造が反応に与える最も大きい因子は、反応分子あるいは生成物分子の細孔内拡散の問題である。球形の多孔質触媒について、触媒の反応への有効度および逐次反応における生成物選択性への影響について論ずる<sup>(1)</sup>。仮定として、① 触媒表面活性、表面温度の均一性、② 触媒粒子内部の空隙率一定、③ 細孔内物質移動は拡散のみによる、を置く。このとき一次不可逆反応についての触媒有効係数 ( $E_f$ ) は、

$$E_f = 3(m \coth m - 1) / m^2 \quad (1)$$

$$m = \frac{D_p}{2} \cdot \sqrt{\frac{k_s}{r D_e}} \quad (\text{Thiele Modulus}) \quad (2)$$

となる。ここで、

$D_p$ : 平均粒径 (cm)

$k_s$ : 触媒単位表面積当り速度定数 (cm/sec)

$D_e$ : 有効拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )

$r$ : 細孔半径 (cm)

$m < 0.5$  で  $E_f \approx 1$  となり拡散の影響はないと考えてよく、 $m > 0.5$  では反応速度は見掛け上低下する。

選択性と細孔拡散の関係について、

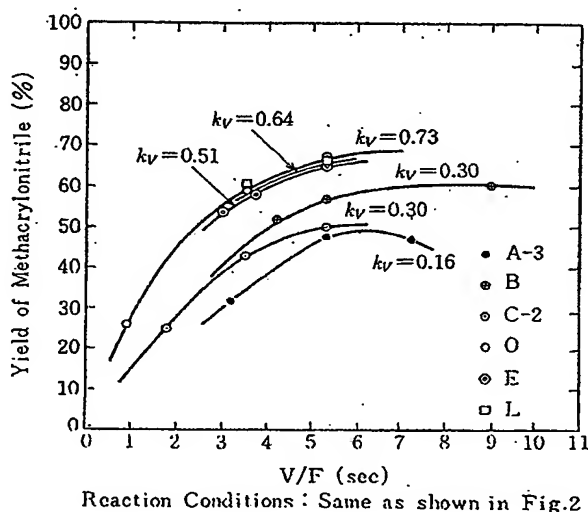


Fig. 13 Yield of methacrylonitrile vs. contact time.



なる逐次反応における原料  $A$  の反応率 ( $\alpha_A$ ) と,  $B$  の生成率 ( $\alpha_B$ ) との関係を求めてみる。

拡散の影響のない場合は

$$\alpha_B = \frac{S}{S-1} \cdot (1-\alpha_A) \left\{ (1-\alpha_A)^{-(1-S)} - 1 \right\} \quad (4)$$

ここで,  $S=k_1/k_2$  である。拡散の影響が無視できない  $0.3 < m < 3.0$  の範囲では, 見掛け上  $k_1/k_2$  の低下がおこり,  $m > 3.0$  の場合は,

$$\alpha_B = \frac{S}{S-1} \cdot (1-\alpha_A) \left\{ (1-\alpha_A)^{-\left(1-\frac{1}{\sqrt{S}}\right)} - 1 \right\}$$

となる。ここで  $S$  は  $\sqrt{S_2/S_1}$  である。

細孔内拡散の影響の程度を判断するために, 本反応の場合について Thiele Modulus ( $m$ ) の値を計算してみる。

細孔半径が最も小さい担体 C-1 (細孔半径 250 Å) の場合につき,  $k_s$  として最も大きい値  $1.64 \times 10^{-5}$  (cm/sec) (担体 M) を用いて計算すると,

$$m = \frac{D_p}{2} \sqrt{\frac{k_s}{rD_e}} = \left( \frac{0.01}{2} \right) \sqrt{\frac{1.64 \times 10^{-5}}{250 \times 10^{-8} \times 0.13}} = 0.036$$

$$D_p = 0.01 \text{ (cm)}$$

$$k_s = 1.64 \times 10^{-5} \text{ (cm/sec)} \text{ at } 470^\circ\text{C}$$

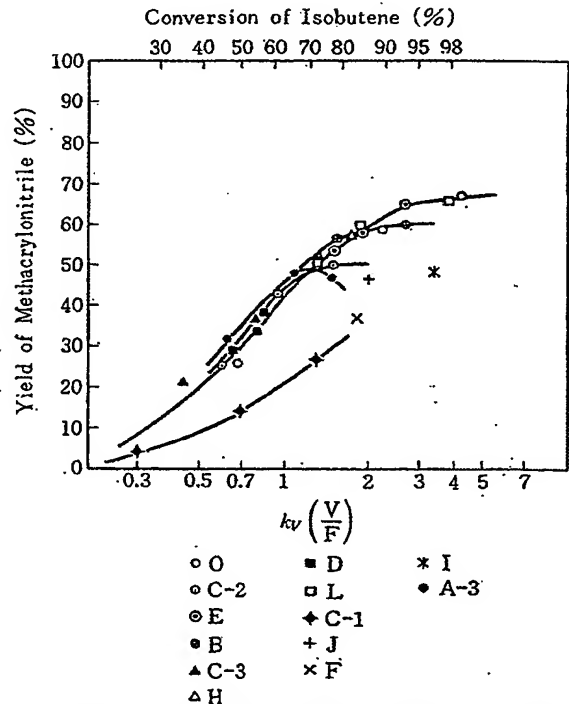
$$r = 250 \times 10^{-8} \text{ (cm)}$$

$$D_e = 0.13 \text{ (cm}^2\text{/sec)}$$

となり,  $m \ll 0.5$  であるので,  $E_f \div 1$  とみなすことができる。

さらに Fig. 7 に示した D (細孔半径 3500 Å), C-3 (同 1500 Å), C-2 (同 700 Å), C-1 (同 250 Å) の各担体での触媒の場合, 見掛け活性化エネルギーの値が等しいこと, およびその値は約 21 kcal/mol と本反応に妥当な値であることから, 反応速度に与える細孔内拡散の影響は支配的でないことを示している。さらに Fig. 4 を, メタクリロニトリル生成率  $\sim k_p(V/F)$  の関係に書き換えてみると Fig. 14 のようになり, 大部分の触媒の場合, 細孔半径に関係なく反応率 70% 以下ではメタクリロニトリル生成率は同一曲線上にある。このことから少なくともこの領域では, メタクリロニトリルの生成反応と逐次的な消滅反応の各速度定数の比は一定とみなすことができるので, 細孔内拡散の影響による選択性の低下については一応考慮しなくてよいといえる。

そこで担体アルミナの細孔構造の違いにより触



Reaction Conditions: Same as shown in Fig. 2

Fig. 14 Yield of methacrylonitrile vs. conversion of isobutene.

媒性能に差を生ずる原因として、つぎの3点を挙げる事ができる。

- ① メタクロレインおよびメタクリロニトリルの吸着性、反応性
- ② 微細孔内における反応の進み過ぎとそれに伴う熱の蓄積による相乗的影響
- ③ 触媒担持方法による触媒成分の担持状態の特異性

いずれも細孔半径が  $200 \text{ \AA}$  あるいはそれ以下の微細孔の存在が前提となるが、反応率が 70% を超え、触媒層内のメタクリロニトリル濃度が高まったとき、あるいはイソブテン濃度を高めたとき、細孔径が小なる程選択率低下がおこることから考えて、細孔径が小さくなるに従い、一旦生成したメタクリロニトリル分子の他分子との衝突に比べて触媒表面との衝突の割合が増えてくる。触媒表面への衝突に続く再吸着の機会が多い程、逐次的な燃焼または重合等が進むことになる。また未同定物質  $X$  の生成速度は、メタクリロニトリル濃度に対して少なくとも1次以上の次数をもつと考えられるので、細孔内のメタクリロニトリル濃度の上昇は  $X$  の生成を高める結果になる。

微細孔内での反応の進み過ぎが燃焼反応という形をとると  $600 \text{ kcal/mol}$  程度の発熱がおこる。従って粒子内に熱が蓄積するためさらに燃焼反応を誘発する。C-1 担体（細孔半径  $250 \text{ \AA}$ ）の場合に、反応率を零に外挿すると約 24% と高い燃焼率を示すのは主に上述のことが原因であろう。さらに本触媒の場合に微細孔がもたらす第3の原因としてつぎのことが指摘できる。すなわち、触媒成分を担体に含浸させるとき、スラリー中に形成された有効成分の粒子が、細孔が小さすぎる場合には充分内部まで行きわたることができず、微細孔内へはスラリー中で溶解している成分のみが浸透して被覆し、これが適正な成分組成からずれているため副反応生成を助長すると考えられる。

以上の議論をまとめると、本反応の触媒に適する担体の物理的構造は、表面積が  $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  程度であって、半径  $200 \text{ \AA}$  以下の微細孔ができるだけ少ないということになる。なお本実験では触媒担体の粒径を、流動層反応に適した  $44 \sim 150 \text{ }\mu\text{m}$  を用いているが、粒径がより大きい場合には、好ましくないとされる微細孔の半径は  $200 \text{ \AA}$  よりも高くなることが推定される。直径が数 mm に達する固定床用の触媒担体の場合には、細孔径分布に2つの山を有する2重細孔構造担体が適していると考えられる。

## 5 結 論

イソブテンのアンモキシデーションによるメタクリロニトリルの接触合成反応における  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  担持 ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ )、 $\text{ThMo}_{0.2}$  複合酸化物触媒の性能におよぼす  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  担体の細孔構造を調べた結果、細孔半径が約  $200 \text{ \AA}$  以下の微細孔が副生物である  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  や高沸点物質の生成原因となってメタクリロニトリルの収率低下を惹き起こすことが明らかとなった。このことから、本触媒に最適な担体の構造は、比表面積や細孔容積が高く、細孔半径が約  $200 \text{ \AA}$  以下の微細孔が可能な限り少ないことであって、細孔半径は、 $500 \sim 700 \text{ \AA}$  でよく揃っていることである。

一文 献一

- (1) 音馬 徹, セラミックス, 10 [10] 767 (1975).
- (2) 井口允生, 触媒, 20 [3] 114 (1978).
- (3) 森田徳義, 若尾法昭ら, “触媒工学講座”, 第3巻 (1965), 地人書館.